

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-252997

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl.

C08G 77/50
C09K 11/06

(21)Application number : 2002-055160

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 01.03.2002

(72)Inventor : YAMASHITA HIROSHI
TUMURA VENKATESHWAR RAO
TAKEUCHI KAZUHIKO
UCHIMARU YUKO

(54) POLYCARBOSILANE HAVING FUNCTIONAL GROUP AND METHOD OF ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a functional polycarbosilane having excellent durability and light emitting characteristic, a pole transport characteristic or electric characteristic, and also chemical characteristics such as good reactivity.

SOLUTION: This polycarbosilane having functional groups is represented by general formula (I): $[-SiR1(-R4-R3)-R5-R2-R6-]_p[-SiR1H-R5-R2-R6-]_q$ (wherein R1 is a group selected from the group consisting of an alkyl group, aryl group, aralkyl group, alkenyl group, and heterocyclic group which may be substituted, R2 is a group selected from the group consisting of an alkylene group, arylene group, and divalent heterocyclic group which may be substituted, R3 is a group selected from the group consisting of an aminoalkyl group, aminoaryl group, and ferrocenyl group, R4, R5, and R6 have each independently an ethylenic double bond and they are the same as or different from each other, p is an integer of 1 or greater, q is an integer of 0 or positive, and $p+q=2-50,000$). This polymer is useful as a light emitting material, an electric material, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3673855

[Date of registration] 13.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-252997

(P2003-252997A)

(43)公開日 平成15年9月10日(2003.9.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 G 77/50		C 0 8 G 77/50	4 J 0 3 5
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-55160(P2002-55160)

(22)出願日 平成14年3月1日(2002.3.1)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成13年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究、「<材料ナノテクノロジープログラム>精密高分子技術プロジェクト高性能材料の基盤研究開発」、産業再生法第30条の適用を受けるもの)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72)発明者 山下 浩

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 ツムラ ベンカテシュワル ラオ

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 竹内 和彦

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

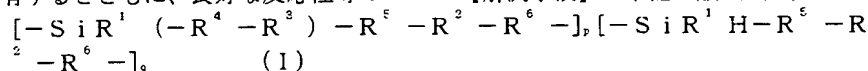
人産業技術総合研究所つくばセンター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 官能基を持つポリカルボシラン類及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた耐久性及び発光特性、ホール輸送特性
或いは電気的特性を有するとともに、良好な反応性等の*



(式中、 R^1 は、置換されていても良いアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基及び複素環基から選ばれる基、 R^2 は、置換されていても良いアルキレン基、アリーレン基及び2価の複素環基から選ばれる基、 R^3 はアミノアルキル基、アミノアリール基及びフェロセニル基から選ばれる基を示す。 R^4 、 R^5 及び R^6

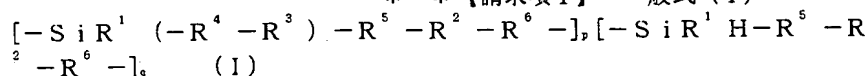
* 化学的特性をも兼ね備えた官能性のポリカルボシラン類を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)

R^6 は、それぞれエチレン性二重結合を有し、互いに同一又は相異なる基である。 p は1以上の整数、 q は0又は正の整数で、 $p+q=2\sim50000$ で表される官能基を持つポリカルボシラン類である。この重合体は、発光性材料や電気材料等に有用である。

【特許請求の範囲】

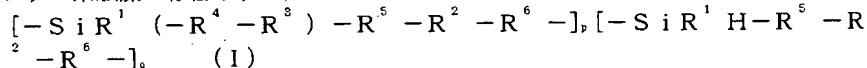
* * 【請求項1】 一般式 (I)



(式中、 R^1 は、置換されていても良いアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基及び1価の複素環基の中から選ばれる1価の基を示し、 R^2 は、置換されていても良いアルキレン基、アリーレン基及び2価の複素環基の中から選ばれる2価の基を示し、 R^3 はアミノアルキル基、アミノアリール基及びフェロセニル基の中から選ばれる1価の基を示す。 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれエチレン性二重結合を有し、互いに同一または相異なる2価の基である。また、 p は1以上の整数、 q は0又は正の整数であり、かつ $p+q=2\sim5000$ である。) で表される官能基を持つポリカルボシラン類。

【請求項2】 R^4 、 R^5 及び R^6 のエチレン性二重結合を有する2価の基が、 $-CH=CH-$ または $>C=CH_2$ である請求項1に記載のポリカルボシラン類。

【請求項3】 パラジウム系触媒の存在下、一般式 (I) ※



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ前記したと同じ意義を有する。 R^4 、 R^5 及び R^6 は、 $-CH=CH-$ 及び $>C=CH_2$ の中から選ばれる互いに同一あるいは相異なる2価の基である。また、 p は1以上の整数、 q は0又は正の整数であり、かつ $p+q=2\sim5000$ である。) で表される官能基を持つポリカルボシラン類の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載の一般式 (I) で表される官能基を持つポリカルボシラン類を含むことを特徴とする発光性材料。

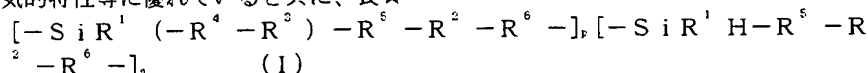
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、側鎖にアミンまたはフェロセンを置換基として有し、主鎖にエチレン性二重結合を有する新規な官能性ポリカルボシラン類、及びそれを用いて得られる発光性材料に関するものである。

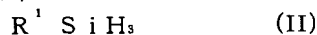
【0002】

【従来の技術】 現在、ポリカルボシラン類は、高い耐熱性や機械的強度及び易加工性等に優れた特性を示す有機ケイ素系ポリマーとして、耐久性の要求される光・電子部品等の素材としての応用も期待されている。ところが、光学的或いは電気的特性等に優れていると共に、良★

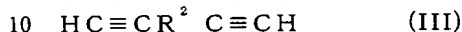


(式中、 R^1 は、置換されていても良いアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基及び1価の複素環基の中から選ばれる1価の基を示し、 R^2 は、置換されていても良いアルキレン基、アリーレン基及び2価の複素環基の中から選ばれる2価の基を示し、 R^3 はアミ

※I)



(式中、 R^1 は、置換されていても良いアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基及び1価の複素環基の中から選ばれる1価の基を示す。) で表されるトリヒドロシラン類を、一般式 (III)



(式中、 R^2 は、置換されていても良いアルキレン基、アリーレン基及び2価の複素環基の中から選ばれる2価の基を示す。) で表されるジイン類と反応させ、次いで得られた生成物を一般式 (IV)



(式中、 R^3 は、アミノアルキル基、アミノアリール基及びフェロセニル基の中から選ばれる1価の基を示す。) で表されるモノイン類と反応させることを特徴とする、一般式 (I)

★好な化学反応性を有するポリカルボシラン類は殆ど知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術における上記した実状に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、優れた耐久性及び発光特性、ホール輸送特性或いは電子的な酸化還元に関わる電気的特性を有するとともに、良好な化学修飾性や架橋反応性等の化学的特性をも兼ね備えた化学構造を有する新規な官能性のポリカルボシラン類を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、トリヒドロシラン類とジイン化合物との反応生成物を、有機アミンまたはフェロセンを置換基として持つ官能性モノイン類と反応させることによって、アミンまたはフェロセン置換基とエチレン性二重結合とを併せ有する新規なポリカルボシラン類が容易に高収率で得られることを見出し、それに基づいて本発明を完成させるに至った。

【0005】 すなわち、本発明によれば、下記一般式 (I)

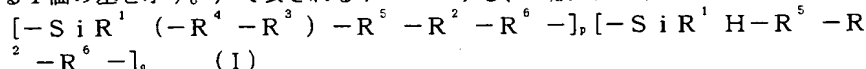
ノアルキル基、アミノアリール基及びフェロセニル基の中から選ばれる1価の基を示す。 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれエチレン性二重結合を有し、互いに同一または相異なる2価の基である。また、 p は1以上の整数、 q は0又は正の整数であり、かつ $p+q=2\sim50$

000である。)で表される官能基を持つポリカルボシラン類が提供される。上記一般式(I)中の R^1 、 R^5 及び R^6 のエチレン性二重結合を有する2価の基としては、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (ビニレン基)または $>\text{C}=\text{CH}_2$ (ビニリデン基)であることが好ましい。

【0006】また、本発明によれば、パラジウム系触媒の存在下、一般式(II)



(式中、 R^1 は、置換されていても良いアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基及び1価の複素環基の中から選ばれる1価の基を示す。)で表されるト*



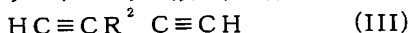
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ前記したと同じ意義を有する。 R^4 、 R^5 及び R^6 は、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及び $>\text{C}=\text{CH}_2$ の中から選ばれる互いに同一あるいは相異なる2価の基である。また、 p は1以上の整数、 q は0又は正の整数であり、かつ $p+q=2\sim5000$ である。)で表される官能基を持つポリカルボシラン類の製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、上記一般式(I)で表される官能基を持つポリカルボシラン類を含むことを特徴とする発光性材料が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の一般式(I)で表される新規なポリカルボシラン類は、その化学構造中に、発光特性、ホール輸送特性或いは電子的な酸化還元に関わる電気的特性等に優れた有機アミンまたはフェロセニル基を官能基

(R^3)として側鎖に持っている重合体であるため、発光・表示・記録等に関わる各種光・電子部品等の素材として有用である。さらに、このポリカルボシラン類は、その化学構造中に、化学修飾や架橋反応等の反応性に富*

*リヒドロシラン類を、一般式(III)



(式中、 R^2 は、置換されていても良いアルキレン基、アリーレン基及び2価の複素環基の中から選ばれる2価の基を示す。)で表されるジイン類と反応させ、次いで得られた生成物を一般式(IV)



(式中、 R^3 は、アミノアルキル基、アミノアリール基及びフェロセニル基の中から選ばれる1価の基を示す。)で表されるモノイン類と反応させることを特徴とする、一般式(I)

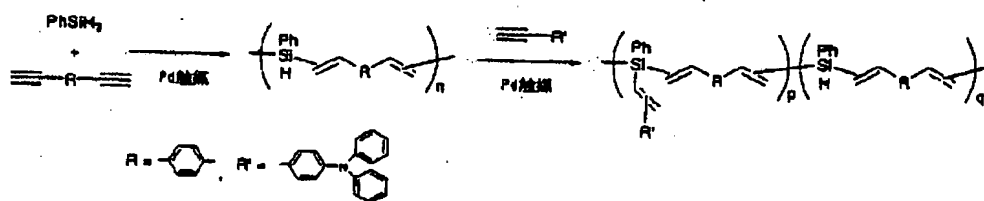
※むエチレン性二重結合を主鎖及び側鎖に持っているから、そのエチレン性二重結合の反応を利用することにより、さらに所望の物性を向上させることができるものである。また、本発明のカルボシランシラン類は、有機溶剤などに容易に溶解するから、その溶液を基材上に塗布するなどの簡易な方法で、発光性の薄膜材料を容易に作製できる。

【0008】本発明によれば、前記一般式(II)で表されるトリヒドロシラン類と、前記一般式(III)で表されるジイン類及び前記一般式(IV)で表されるモノイン類とを、金属パラジウムを含む触媒の存在下に反応させると、前記一般式(I)で表されるポリカルボシラン類を容易に製造することができる。

【0009】本発明において、原料のトリヒドロシラン類としてフェニルシランを、ジイン類として1,4-ジエチニルベンゼンを、モノイン類として4-エチニル-N,N-ジフェニルアニリンを、それぞれ用いてポリカルボシラン類を製造する反応式の一例を以下に示す。

【0010】

【化1】



【0011】前記一般式(II)において、ケイ素原子上の置換基 R^1 は、置換されていても良いアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基及び1価の複素環基の中から選ばれる1価の基であり、より詳しくは、炭素数が好ましくは1~20、より好ましくは1~8のアルキル基、炭素数が好ましくは6~20、より好ましくは6~10のアリール基、炭素数が好ましくは2~20、より好ましくは2~8のアルケニル基、炭素数が好ましくは7~20、より好ましくは7~10のアラルキル基、または、ヘテロ原子として、窒素、酸素、硫

黄、セレン、ケイ素、ホウ素などから選ばれる少なくとも1個を有する、好ましくは3~10員環、より好ましくは5~8員環の1価の複素環である。それらの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、オクテニル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基等が挙げられ、これらの基の水素原子の一部が反応に関与しないアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の

基で置換されていても良い。それらの置換基を有する一般式 (II) で表わされるトリヒドロシラン類を例示すれば、メチルシラン、エチルシラン、プロピルシラン、イソプロピルシラン、ブチルシラン、ネオペンチルシラン、ヘキシルシラン、オクチルシラン、デシルシラン、フェニルシラン、ナフチルシラン、アントリルシラン、ベンジルシラン、フェネチルシラン、ビニルシラン、オクテニルシラン、ピリジルシラン、フリルシラン、チエニルシラン等が挙げられる。

【0012】また、前記一般式 (III) 中の R^2 は、置換されていても良いアルキレン基、アリーレン基、及び2価の複素環基の中から選ばれる2価の基であり、炭素数が好ましくは1~20、より好ましくは1~8のアルキレン基、炭素数が好ましくは6~20、より好ましくは6~12のアリーレン基、または、ヘテロ原子として、窒素、酸素、硫黄、セレン、ケイ素、ホウ素などから選ばれる少なくとも1個を有する、好ましくは3~10員環、より好ましくは5~8員環の2価の複素環である。それらの具体例としては、メチレン基、エチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、エイコサメチレン基、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントリレン基、ピリジレン基、フリレン基、チエニレン基等が挙げられ、これら基の水素原子の一部が、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていても差し支えない。それらの置換されていても良い一般式 (III) で表されるジイン類としては、1, 4-ペンタジイン、1, 5-ヘキサジイン、1, 7-オクタジイン、1, 8-ノナジイン、1, 9-デカジイン、1, 11-ドデカジイン、1, 13-テトラデカジイン、ジエチニルベンゼン、ジエチニルナフタレン、ジエチニルアントラセン、ジエチニルピリジン、ジエチニルフラン、ジエチニルチオフェン等が挙げられる。

【0013】一方、前記一般式 (IV) 中の R^3 は、アミノアルキル基、アミノアリール基、及びフェロセニル基の中から選ばれる1価の基である。これらの基は、本発明のポリカルボシラン類の発光特性、ホール輸送特性或いは電子的な酸化還元に関わる電気的特性等の諸物性の発揮に寄与するものである。そのアミノアルキル基及びアミノアリール基としては、炭素数が好ましくは3~30、より好ましくは3~20のアミノアルキル基、及び炭素数が好ましくは3~30、より好ましくは3~20のアミノアリール基である。それらの具体例としては、9-カルバゾリルメチル基、9-カルバゾリルエチル基、9-ベンゾ [b] カルバゾリルメチル基、ジフェニルアミノメチル基、4-ジフェニルアミノフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-ジフェニルアミノナフチル基等が挙げられる。また、 R^3 の水素原子の一部が、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の基

で置換されていても良い。それらの置換されていても良い一般式 (IV) で表されるモノイン類としては、9-(2-プロピニル)カルバゾール、9-(3-ブチニル)カルバゾール、9-(2-プロピニル)ベンゾ

[b] カルバゾール、4-エチニル-N, N-ジフェニルアニリン、4-エチニル-N, N-ジメチルアニリン、1-ジフェニルアミノ-4-エチニルナフタレン、エチニルフェロセン、(1-エチニル-2-メチルシクロペンタジエニル)シクロペンタジエニル鉄等が挙げられる。

【0014】本発明の反応に供される原料として、ジイン類のトリヒドロシラン類に対するモル比は任意に選ぶことができるが、ポリカルボシラン類の収率を考慮すれば0.5~2程度が望ましく、通常0.7~1.5である。また、モノイン類のトリヒドロシラン類に対するモル比も、必要とするアミノ基などの置換基の導入率等により任意に選ぶことができ、通常0.01~2程度であるが、好ましくは0.05~1.5の範囲である。

【0015】本発明の反応に用いられるパラジウム系触媒としては、その金属錯体、金属塩、金属や担持金属、或いはそれらに配位子を添加した系など、従来公知のものを含む各種のものがある。それらの具体例を示すと、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(メチルジフェニルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(ジエチルフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリブチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリ-*i*-ブチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリ-*t*-ブチルホスフィン)パラジウム、ジプロモビス(トリプロピルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリ-*i*-プロピルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリメチルホスフィン)パラジウム、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスファイト)パラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスファイト)パラジウム、ビス(*t*-ブチルイソシアニド)パラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジプロモビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム、ジ- μ -クロロビス(η -アリル)ニパラジウム、ジクロロビス(ピリジン)パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、ヨウ化パラジウム、活性炭担持パラジウム等が挙げられる。これらの中でも、好ましいものとしては、リン配位子を含む系、より好ましくはホスフィン配位子を含む系、そしてさらに好ましくはトリアルキルホスフィンを含む系である。また、必要に応じてそれらの系に添加

する配位子を例示すれば、トリフェニルホスフィン、 t -ブチルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ- i -ブチルホスフィン、トリ- t -ブチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリ- i -プロピルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリフェニルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリメチルホスファイト、 t -ブチルイソシアニド、シクロヘキシルイソシアニド等が挙げられる。これらの触媒系には、単独でも2種以上を組み合わせても用いることができる。

【0016】本発明の方法は、まずトリヒドロシラン類をジイン類と反応させ、得られた生成物をさらにモノイン類と反応させることにより行われる。最初の生成物は、必ずしも分離精製する必要はなく、分離精製して次の反応に使用することもできる。また、パラジウム触媒はジイン類との最初の反応の際に添加するものであるが、モノイン類との反応の際、必要に応じて追加することもできる。

【0017】本発明の反応は、 -100°C 以上、好ましくは $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ の反応温度で行われる。また、本発明の方法は、溶媒の有無にかかわらず実施可能であるが、溶媒を用いる場合は、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒やテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒の他、原料のトリヒドロシラン類、ジイン類、モノイン類と反応するものを除いた各種の有機溶媒を用いることができる。

【0018】また、反応生成混合物から目的生成物を分離精製するには、一般に再沈殿またはクロマトグラフィー等の有機化学的に通常用いられる手段により、容易に達せられる。本発明の上記方法によって、前記一般式

(I) で表されるポリカルボシラン類が提供される。一般式 (I) において、繰り返し単位の p と q については、 p は1以上の整数であり、 q は0又は1以上の整数であるが、 p と q の和 ($p+q$) は、 $2\sim 50000$ の範囲、好ましくは $3\sim 20000$ の整数である。また、 p と q の比は、例えば、(1) 使用するモノイン類のトリヒドロシラン類に対するモル比、(2) 触媒の使用量や種類、(3) 温度、時間、溶媒等の反応条件等により、 $1:99\sim 100:0$ の範囲内で任意に制御できる。さらに、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (ビニレン基) と $>\text{C}=\text{CH}_2$ (ビニリデン基) の比も、たとえば (1) 触媒の種類、(2) 置換基 R^1 、 R^2 及び R^3 の種類、(3) 温度、溶媒等の反応条件等により制御できる。一方、末端の基については、 R^1 に結合する基としては水素原子またはアルケニル基等であり、 R^2 に結合する基としてはシリル基等である。

【0019】本発明により提供されるポリカルボシラン類から、多様な発光性材料を得ることができる。その形状としては、膜状、糸状、塊状等各種のものが可能であ

る。その形成方法としては、例えば、ポリカルボシラン類を溶解した有機溶液を、基板上に、キャスト法、ディッピング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法またはスピンコート法等の方法で塗布し、乾燥させることによって、容易に発光性膜材料を得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例1

フェニルシラン 0.3 mmol、1,4-ジエチルベンゼン 0.3 mmol、及びベンゼン 0.6 ml の溶液に、窒素雰囲気下、パラジウム-トリシクロヘキシルホスフィン触媒のベンゼン溶液 (トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウムとトリシクロヘキシルホスフィン (4 当量) の混合物のベンゼン溶液、0.02 M Pd) 0.03 ml (0.0006 mmol Pd) を添加し、 40°C で1時間加熱した。得られた反応液の NMR 測定から、ポリカルボシラン ($-\text{SiPhH}-\text{A}^1-$, $4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}^{1'}$)。 (A^1 及び $\text{A}^{1'}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は 75:25) が、ほぼ定量的に生成していた。次に、この溶液に、4-エチル-N,N-ジフェニルアニリン 0.315 mmol のベンゼン 0.75 ml 溶液、及び先の反応時と同じ濃度の触媒溶液 0.09 ml を加えて 40°C で2時間加熱し、再度、先の反応時と同じ濃度の触媒溶液 0.09 ml を添加して、 40°C でさらに1時間加熱した。この溶液の再沈殿 (ベンゼン-イソプロピルアルコール) による精製で、ポリカルボシラン [$-\text{SiPh}(\text{A}^{1''}-4-\text{Ph}_2\text{NC}_6\text{H}_4)-\text{A}^1-1,4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}^{1'}$]、(I-a) (A^1 及び $\text{A}^{1'}$ は前記したと同じであり、また、 $\text{A}^{1''}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は $\geq 95:\leq 5$) を黄色粉末状固体として得た (80% 収率; 重量平均分子量 = 112,000, 数平均分子量 = 15,000 (ポリスチレン基準))。

【0021】得られた (I-a) の理化学的性質は、下記のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , δ , ppm) 5.60-5.98 及び 6.03-6.35 (それぞれ b r m, $=\text{CH}_2$)、6.50-7.90 (b r m, $\text{CH}=\text{CH}$ 及びベンゼン環 H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , δ , ppm) -20.8, -20.7, -18.6

IR (KBr, cm^{-1}) 1588, 1505, 1492, 1428, 1327, 1314, 1279, 1173, 1107, 988, 800, 752, 737 UV (CHCl_3 , nm) 306 ($\epsilon = 4.3 \times 10^4$), 353 (s h, 2.6×10^4)

蛍光 (CHCl₃, nm) 477 (励起光: 358 nm)

元素分析 (%), (C₃₆ H₂₈ NSi)_n として

測定値 C 85.82, H 5.81, N 2.65

計算値 C 85.84, H 5.80, N 2.78

熱重量分析 (窒素雰囲気下)

Td₅ (5%重量減温度, °C) 408、残存率 (980 °C, %) 56、ガラス転移点 (°C) 180

【0022】実施例2

実施例1に用いた1,4-ジエチルベンゼンに代えて1,3-ジエチルベンゼンを用いたこと以外は、実施例1と同様に反応及び精製を行った結果、ポリカルボシラン [-SiPh (A² -4-Ph₂NC₆H₄) -A² -1,3-C₆H₄-A² -]_n (I-b) (A² 及び A² ' は、-CH=CH-または>C=CH₂ で、それらの存在比は70:30、また、A² ' は-CH=CH-及び>C=CH₂ で、それらの存在比は≧95:≦5) を黄色粉末状固体として得た (79%収率; 重量平均分子量=56,000, 数平均分子量=6,000 (ポリスチレン基準))。

【0023】得られた (I-b) の理化学的性質は、下記のとおりである。

¹H-NMR (C₆D₆, δ, ppm) 5.57-5.95 及び 6.00-6.30 (それぞれ brm, =CH₂), 6.55-7.91 (brm, CH=CH 及び ベンゼン環H)

²⁹Si-NMR (C₆D₆, δ, ppm) -20.9, -20.8, -18.9

IR (KBr, cm⁻¹) 1589, 1506, 1493, 1428, 1328, 1314, 1279, 1174, 1108, 989, 796, 753, 737, 695

UV (CHCl₃, nm) 262 (ε=4.2×10⁴), 352 (2.3×10⁴)

蛍光 (CHCl₃, nm) 430, 467 (sh) (励起光: 354 nm)

元素分析 (%), (C₃₆ H₂₈ NSi)_n として

測定値 C 85.33, H 5.84, N 2.53

計算値 C 85.84, H 5.80, N 2.78

熱重量分析 (窒素雰囲気下)

Td₅ (5%重量減温度, °C) 438、残存率 (980 °C, %) 61、ガラス転移点 (°C) 148

【0024】実施例3

実施例1に用いた4-エチル-N,N-ジフェニルアニリンに代えて9-(2-プロピニル)カルバゾールを用いたこと以外は、実施例1と同様に反応及び精製を行った結果、ポリカルボシラン [-SiPh (A³ -CH₂-C₁₂H₈N) -A³ -1,4-C₆H₄-A³ -]_n (I-c) (-C₁₂H₈Nは9-カルバゾール基であり、A³ 及び A³ ' は-CH=CH-または>C=CH₂ で、それらの存在比は75:25、また、A³ ' は-CH=CH-または>C=CH₂ で、それらの存在比は≧95:≦5) を淡黄色粉末状固体として得た (85%収率; 重量平均分子量=61,000, 数平均分子量=11,000 (ポリスチレン基準))。

【0025】得られた (I-c) の理化学的性質は、下記のとおりである。

¹H-NMR (C₆D₆, δ, ppm) 4.20-4.87 (brm, N-CH₂), 5.40-6.40 (brm, 側鎖CH=CH及び=CH₂), 6.40-8.10 (brm, 主鎖CH=CH及び芳香環H)

²⁹Si-NMR (C₆D₆, δ, ppm) -21.7, -21.6, -19.8

IR (KBr, cm⁻¹) 1596, 1484, 1459, 1428, 1324, 1229, 1210, 1152, 1108, 987, 851, 810, 778, 748, 721, 698

UV (CHCl₃, nm) 264 (ε=3.5×10⁴), 294 (3.9×10⁴), 311 (sh, 2.5×10⁴), 326 (sh, 2.0×10⁴), 342 (sh, 6.5×10³)

蛍光 (CHCl₃, nm) 353, 367, 426 (励起光: 329 nm)

元素分析 (%), (C₃₁ H₂₅ NSi)_n として

測定値 C 84.22, H 5.81, N 3.18

計算値 C 84.69, H 5.73, N 3.19

熱重量分析 (窒素雰囲気下)

Td₅ (5%重量減温度, °C) 368、残存率 (980 °C, %) 54、ガラス転移点 (°C) 158

【0026】実施例4

実施例1に用いた1,4-ジエチルベンゼンを1,3-ジエチルベンゼンに、また4-エチル-N,N-ジフェニルアニリンを9-(2-プロピニル)カルバゾールにそれぞれ代えたこと以外は、実施例1と同様に反応及び精製を行った結果、ポリカルボシラン [-SiPh (A⁴ -CH₂-C₁₂H₈N) -A⁴ -1,3-C₆H₄-A⁴ -]_n (I-d) (-C₁₂H₈Nは9-カルバゾール基であって、A⁴ 及び A⁴ ' は-CH=CH-または>C=CH₂ で、それらの存在比は70:30、また、A⁴ ' は-CH=CH-及び>C=CH₂ で、それらの存在比は≧95:≦5) を淡黄色粉末状固体として得た (70%収率; 重量平均分子量=49,000, 数平均分子量=6,800 (ポリスチレン基準))。

【0027】得られた (I-d) の理化学的性質は、下記のとおりである。

¹H-NMR (C₆D₆, δ, ppm) 4.17-4.83 (brm, N-CH₂), 5.43-6.35 (brm, 側鎖CH=CH及び=CH₂), 6.40-8.08 (brm, 主鎖CH=CH及び芳香環H)

²⁹Si-NMR (C₆D₆, δ, ppm) -21.

7, -21.6, -19.9
IR (KBr, cm^{-1}) 1598, 1570, 1485, 1459, 1428, 1325, 1210, 1152, 1109, 990, 790, 767, 749, 722, 699

UV (CHCl_3 , nm) 247 ($\epsilon = 4.5 \times 10^4$), 261 (4.0×10^4), 281 (sh, 2.6×10^4), 292 (sh, 2.0×10^4), 331 (5.4×10^3), 342 (4.7×10^3)

蛍光 (CHCl_3 , nm) 351, 366 (励起光: 294 nm)

元素分析 (%), ($\text{C}_{31} \text{H}_{25} \text{NSi}$)_p として

測定値 C 84.38, H 5.69, N 3.04

計算値 C 84.69, H 5.73, N 3.19

熱重量分析 (窒素雰囲気下)

Td₅ (5%重量減温度, °C) 380, 残存率 (980 °C, %) 55, ガラス転移点 (°C) 129

【0028】実施例5

実施例に用いた14-エチニル-N,N-ジフェニルアニリンに代えてエチニルフェロセンを用いたこと以外は、実施例1と同様に反応及び精製を行った結果、ポリカルボシラン $[-\text{SiPh}(\text{A}^5 - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeCp}) - \text{A}^5 - 1,4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{A}^5 -]$, (I-e) (C_5H_4 はシクロペンタジエニレン基、Cpはシクロペンタジエニル基、 A^5 及び $\text{A}^{5'}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は75:25、また、 $\text{A}^{5''}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及び $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は $\geq 95 : \leq 5$) を橙色粉末状固体として得た (85%収率; 重量平均分子量=42,000, 数平均分子量=10,000 (ポリスチレン基準))。

【0029】得られた(I-e)の理化学的性質は、下記のとおりである。

¹H-NMR (C_6D_6 , δ , ppm) 3.83-4.12及び4.17-4.40 (それぞれbrm, フェロセン環H), 5.80-6.00及び6.10-6.33 (それぞれbrm, $=\text{CH}_2$), 6.37-6.57 (側鎖 $\text{CH}=\text{CH}$), 6.74-7.64及び7.73-7.97 (それぞれbrm, 主鎖 $\text{CH}=\text{CH}$ 及びベンゼン環H)

²⁹Si-NMR (C_6D_6 , δ , ppm) -21.3, -21.2, -19.2

IR (KBr, cm^{-1}) 1591, 1505, 1428, 1106, 986, 852, 814, 779, 737, 699

UV (CHCl_3 , nm) 299 ($\epsilon = 3.4 \times 10^4$), 358 (sh, 2.9×10^3)

蛍光 (CHCl_3 , nm) 349, 358, 418 (sh), 438 (sh), 469 (sh) (励起光: 329 nm)

元素分析 (%), ($\text{C}_{28} \text{H}_{24} \text{FeSi}$)_p として

測定値 C 75.38, H 5.45

計算値 C 75.67, H 5.44

熱重量分析 (窒素下)

Td₅ (5%重量減温度, °C) 403, 残存率 (980 °C, %) 72, ガラス転移点 (°C) 175

【0030】実施例6

実施例1に用いた1,4-ジエチニルベンゼンを1,3-ジエチニルベンゼンに、4-エチニル-N,N-ジフェニルアニリンをエチニルフェロセンにそれぞれ代えたこと以外は、実施例1と同様に反応及び精製を行った結果、ポリカルボシラン $[-\text{SiPh}(\text{A}^6 - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeCp}) - \text{A}^6 - 1,3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{A}^6 -]$, (I-f) (式中、 C_5H_4 はシクロペンタジエニレン基、Cpはシクロペンタジエニル基、 A^6 及び $\text{A}^{6'}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は70:30、また、 $\text{A}^{6''}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は $\geq 95 : \leq 5$) を橙色粉末状固体として得た (81%収率; 重量平均分子量=19,000, 数平均分子量=4,800 (ポリスチレン基準))。

【0031】得られた(I-f)の理化学的性質は、下記のとおりである。

¹H-NMR (C_6D_6 , δ , ppm) 5.60-5.98及び6.03-6.35 (それぞれbrm, $=\text{CH}_2$), 6.50-7.90 (brm, $\text{CH}=\text{CH}$ 及びベンゼン環H)

UV (CHCl_3 , nm) 260 ($\epsilon = 4.0 \times 10^4$), 354 (sh, 1.7×10^3)

蛍光 (CHCl_3 , nm) 332 (sh), 353 (励起光: 281 nm)

元素分析 (%), ($\text{C}_{28} \text{H}_{24} \text{FeSi}$)_p として

測定値 C 75.51, H 5.48

計算値 C 75.67, H 5.44

熱重量分析 (窒素雰囲気下)

Td₅ (5%重量減温度, °C) 434, 残存率 (980 °C, %) 73, ガラス転移点 (°C) 123

【0032】実施例7

実施例1において、40°Cで2時間加熱した後に、触媒溶液0.09mlを再度添加した操作を行わないほかは、実施例1と同様に反応及び精製を行った結果、ポリカルボシラン $[-\text{SiPh}(\text{A}^7 - 4 - \text{Ph}_2\text{NC}_6\text{H}_4) - \text{A}^7 - 1,4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{A}^7 -]$, $[-\text{SiPh}(\text{H} - \text{A}^7 - 1,4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{A}^7 -)]$, (I-g) (式中、 A^7 及び $\text{A}^{7'}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は75:25、 $\text{A}^{7''}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は $\geq 95 : \leq 5$ 、また、p:qは90:10) を黄色粉末状固体として得た (75%収率)。

【0033】得られた(I-g)の理化学的性質は、下記のとおりである。

¹H-NMR (C_6D_6 , δ , ppm) 5.36-

5.49 (brm, SiH), 5.60-6.00 及び 6.07-6.36 (それぞれ brm, =CH₂), 6.50-7.90 (brm, CH=CH 及び ベンゼン環H)

【0034】実施例8

実施例1に用いた4-エチニル-N,N-ジフェニルアニリンに代えて9-(2-プロピニル)カルバゾールを用い、さらに、40℃で2時間加熱した後、触媒溶液0.09mlを再度添加する操作を行わないほかは、実施例1と同様に反応及び精製を行った結果、ポリカルボシラン

[$-\text{SiPh}(\text{A}^{\circ})-\text{CH}_2-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})-\text{A}^{\circ}-1,4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}^{\circ}-$], [$-\text{SiPhH}-\text{A}^{\circ}-1,4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}^{\circ}-$], (I-h) ($-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}$ は9-カルバゾリル基であり、 A° 及び $\text{A}^{\circ'}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は 75:25、 $\text{A}^{\circ''}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は $\geq 95:\leq 5$ 、また、p:qは 75:25) を淡黄色粉末状固体として得た (87%収率)

【0035】得られた (I-h) の理化学的性質は、下記のとおりである。

¹H-NMR (C₆D₆, δ, ppm) 4.24-4.88 (brm, N-CH₂), 5.32-5.48 (brm, SiH), 5.48-6.40 (brm, 側鎖CH=CH及び=CH₂), 6.40-8.08 (brm, 主鎖CH=CH及び芳香環H)

【0036】実施例9

実施例1に用いた1,4-ジエチニルベンゼンに代えて1,3-ジエチニルベンゼンを、4-エチニル-N,N-ジフェニルアニリンに代えて9-(2-プロピニル)カルバゾールをそれぞれ用い、さらに、40℃で2時間加熱した後、触媒溶液0.09mlを再度添加する操作を行わないほかは、実施例1と同様に反応及び精製を行った結果、ポリカルボシラン [$-\text{SiPh}(\text{A}^{\circ})-\text{CH}_2-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})-\text{A}^{\circ}-1,3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}^{\circ}-$], [$-\text{SiPhH}-\text{A}^{\circ}-1,4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}^{\circ}-$], (I-i) ($-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}$ は9-カルバゾリル基であ *

*り、 A° 及び $\text{A}^{\circ'}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及び $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は 70:30、 $\text{A}^{\circ''}$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及び $>\text{C}=\text{CH}_2$ で、それらの存在比は $\geq 95:\leq 5$ 、また、p:qは 70:30) を淡黄色粉末状固体として得た (72%収率)。

【0037】得られた (I-i) の理化学的性質は、下記のとおりである。

¹H-NMR (C₆D₆, δ, ppm) 4.18-4.86 (brm, N-CH₂), 5.26-5.42 (brm, SiH), 5.42-6.42 (brm, 側鎖CH=CH及び=CH₂), 6.42-8.10 (brm, 主鎖CH=CH 及び 芳香環H)

【0038】実施例10

実施例1で得られたポリマー (I-a) の2w/v%トルエン溶液を、石英基板上にスピンコート法で塗布し、得られた塗布膜を真空中80℃で1時間乾燥させることにより、厚さ150nmの薄膜を作製した。この薄膜に6W紫外線ランプ (365nm) の紫外光を照射すると、緑色に発光することを確認した。

【0039】実施例11

実施例3で得られたポリマー (I-c) の2w/v%トルエン溶液を、石英基板上にスピンコート法で塗布し、得られた塗布膜を真空中80℃で1時間乾燥させることにより、厚さ150nmの薄膜を作製した。この薄膜に6W紫外線ランプ (365nm) の紫外光を照射すると、青紫色に発光することを確認した。

【0040】

【発明の効果】本発明のポリカルボシラン類は、光或いは電気的特性に優れた官能基及び化学反応性に富む炭素-炭素二重結合を持つポリマーであるから、多様な機能を有するものであり、発光性材料、電気材料などとして有用である。また、本発明の製造方法は、トリヒドロシラン類、ジイン類、及びアミンまたはフェロセン置換基を有するモノイン類という比較的入手容易な原料を用いて、官能基を持つポリカルボシラン類を効率よく安全に製造でき、また、その分離精製も容易である。したがって、本発明の工業的意義は多大である。

フロントページの続き

(72)発明者 内丸 祐子

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4J035 HA01 HA02 HB03 LB20